



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 62 102 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:
C 25 B 3/02
C 25 B 11/04

⑲ Aktenzeichen: 199 62 102.0
⑳ Anmeldetag: 22. 12. 1999
㉑ Offenlegungstag: 28. 6. 2001

DE 199 62 102 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦④ Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

⑦② Erfinder:
Merk, Claudia, Dr., 67117 Limburgerhof, DE; Huber,
Günther, 67071 Ludwigshafen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zur elektrochemischen Oxidation von organischen Verbindungen
- ⑤⑦ Verfahren zur elektrochemischen Oxidation mindestens einer organischen Verbindung durch Inkontaktbringen einer organischen Verbindung mit einer Anode, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode einen Träger aus elektrisch leitfähigem Material und eine darauf in situ durch Anschwemmen gebildete, elektrisch leitfähige, anodisch polarisierte Schicht umfaßt.

DE 199 62 102 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Oxidation von organischen Verbindungen.

Zelltypen unterschiedlichster Art sind für Oxidationen beschrieben, u. a. auch die sog. Kapillarspaltzelle, die von Beck und Guthke im Jahr 1969 entwickelt wurde. In ihr werden elektrochemische Oxidationen an Graphitelektroden wie z. B. die Methoxylierung von Furan zu Dimethoxydihydrofuran oder die Kolbeelektrolyse von Adipinsäuremonoe-
 10 stern zu 1,10-Sebacinsäureestern durchgeführt. Bei Verwendung von Graphit können durch die raue Oberfläche und Graphitabrieb während der Elektrolyse Graphitpartikel zu Kurzschlüssen führen. Graphitblöcke, die mit Metallfolien überzogen werden, haben sich als zu wenig stabil herausgestellt, die Metallfolien Wellen sich und platzen ab. (F. Wernisch, H. Nohe, H. Hannebaum, D. Degner, R. K. Horn, M. Stroezel, AIChE Symposium Series 1979, 75, 14; H. Nohe, AIChE Symposium Series 1979, 75, 69).

Daneben sind zahlreiche Oxidationen von Aromaten an Graphit bekannt. So erhält man bei der Oxidation von p-Methoxytoluol an Graphit in Methanol und KF eine Ausbeute von >85% an Anisaldehyddimethylacetal (D. Degner, Topics in Current Chemistry 1988, 148, 3-95).

Weiterhin sind auch eine Vielzahl von mediatorgestützten Oxidationen beschrieben (E. Steckhan, Topics in Current Chemistry 1987, 142, 3-69). Weiterhin ist die Verwendung des Mediatorsystems Ce(III)/Ce(IV) von industrieller Bedeutung (WO 93/18208; US 4,794,172 und US 4,639,298).

Daneben ist aus Veröffentlichungen zur präparativen organischen Elektrochemie bekannt, daß Kathoden und Anoden, die präparativ zum Einsatz kommen, spezielle elektrochemische Eigenschaften aufweisen müssen. Die Herstellung solcher Elektroden erfolgt häufig durch Beschichtung von metallischen oder kohleartigen Trägerelektroden durch
 25 entsprechende Beschichtungsmethoden wie Plasmaspritzen, Tränken und Einbrennen, Heißpressen, galvanischen Abscheidungen usw., wie dies im Rahmen der EP-B 0 435 434 beschrieben ist.

Ferner wird in der DE-A 199 11 746.2 die Herstellung einer mit Diamant beschichteten Elektrode sowie deren Verwendung in Oxidationsreaktionen organischer Verbindungen beschrieben.

Nachteilig ist bei diesen Herstellungsverfahren, daß die Elektroden nach einer Inaktivierung der katalytisch wirksamen Schicht häufig aus dem Elektrolyseapparat ausgebaut und einer externen Regenerierung zugeführt werden müssen, so daß kurze Katalysatorstandzeiten und Vergiftungserscheinungen eine wirtschaftliche Nutzung des elektrochemischen Systems ausschließen. Ein weiterer Nachteil besteht in der aufwendigen Herstellung der katalytisch aktiven Schicht als solcher und dem Erreichen einer ausreichenden Stabilität dieser Schicht auf der Trägerelektrode. Der Entwicklungsaufwand klassischer Elektrodenbeschichtungsverfahren lohnt sich daher nur bei sehr großen Verfahren, wie z. B. der Chloralkalielektrolyse oder bei der Dimerisierung von Acrylnitril.

In der EP-A 808,920 wird ein Verfahren zur Reduktion von organischen Verbindungen durch in Kontakt bringen der organischen Verbindung mit einer Kathode beschrieben, wobei die Kathode einen Träger aus einem elektrisch leitfähigen Material und eine darauf in situ durch Anschwemmen gebildete elektrisch leitfähige, kathodisch polarisierte Schicht umfaßt. Oxidationen sind dort nicht beschrieben. Die DE-A 199 54 323.2 betrifft die Oxidation von Phosphonomethyliminodiessigsäure zu Glyphosate.

In Anbetracht des oben referierten Standes der Technik liegt dieser Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren

zur Oxidation organischer Verbindungen bereitzustellen, das hohe Raum/Zeit-Ausbeuten, hohe Selektivitäten bei mehrfach oxidierten Verbindungen möglich macht, welches die Oxidation des Lösungsmittels möglichst unterdrückt,
 5 hohe Stromdichten erlaubt und industriell anwendbar ist.

Diese Aufgabe ist ein Verfahren zur elektrochemischen Oxidation mindestens einer organischen Verbindung durch Inkontaktbringen einer organischen Verbindung mit einer Anode, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode einen Träger aus elektrisch leitfähigem Material und eine darauf in situ durch Anschwemmen gebildete, elektrisch leitfähige, anodisch polarisierte Schicht umfaßt, wobei Phosphonomethyliminodiessigsäure als organische Verbindung ausgeschlossen ist.

Dabei wird im Rahmen dieses Verfahrens im Betriebszustand die katalytisch aktive Elektrode durch den Druckverlust an der durch Anschwemmen gebildeten elektrisch leitfähigen anodisch polarisierten Schicht stabilisiert. Dabei umfaßt der erfindungsgemäß verwendete Begriff "in situ" alle Varianten eines derartigen Anschwemmens des Materials für die anodisch polarisierte Schicht, also vor, zusammen mit oder auch nach dem Einbringen des Reaktionsgemisches in den Reaktor. Der Begriff "in situ" drückt somit aus, daß die Anode in der Oxidationszelle gebildet wird, und zwar durch Anschwemmen. Zur Regenerierung kann die Schicht durch Abbrechen des Umpumpens wieder suspendiert und durch Ablassen ausgetragen werden. Somit werden Oxidationen an einem System durchgeführt, das geeignet ist, eine katalytisch aktive Elektrode im Prozeß zu bilden und wieder zu zerlegen, ohne daß die Zelle geöffnet oder Elektroden ausgebaut werden müssen.

Als Träger für die elektrisch leitfähige, anodisch polarisierte Schicht werden elektrisch leitfähige Materialien verwendet. Im Vergleich zu den bereits beschriebenen reduktiven Prozessen stellt die oxidative Seite verstärkte Anforderungen an die Stabilität des Materials. Es bieten sich Platin oder platinerte Metalle wie z. B. platinisiertes Titan an. Die Materialien aus denen der Träger gefertigt wird, sind u. a. auch abhängig vom Lösungsmittel des Anolyten. Bevorzugt werden beschichtete Ti-, Ta- und Nb-Träger verwendet. Dabei sind insbesondere platinerte, oder mit Mischoxiden der IV. bis VI. Nebengruppe insbesondere, mit Ru/Ta-Mischoxid-, mit Ru/Ir-Mischoxid-, mit auf Ru-Oxid (DSA®) beruhenden Beschichtungen, mit IrO₂-, mit PbO₂-, mit SnO₂-, mit Co-Oxiden oder mit Ni/Ni-Oxiden (basischer pH) oder auch Fe/Fe-Oxiden (basischer pH) oder Spinellen versehene Träger zu nennen. Weiterhin können auch Elektrodenkohle und Graphit Verwendung finden, aus denen durch ein neues Bearbeitungsverfahren, dem Wasserstrahlschneiden, passende Trägermaterialien bereitgestellt werden können. Ferner können auch Gewebeformen aus Graphit oder Kohle eingesetzt werden, die in Form technischer Gewebe handelsüblich sind.

Vorzugsweise liegen diese Träger als durchlässige, poröse Materialien vor. Diese können in Form handelsüblicher Filtergewebe aus Metalldrähten oder Graphit-/Kohlefasern, Graphit-/Kohlegeweben und Graphit-/Kohleschwämmen sein.

Weiterhin geläufig sind z. B. Filtergewebe nach Art der Leinenbindung, der Körperbindung, der Köpertressenbindung, der Tressenbindung und der Satinbindung. Ferner können gelochte Metallfolien Metallfilze, Graphitfilze, Kantenspaltfilter, Siebe oder poröse Sinterkörper als großflächige Träger in Form von Platten oder Kerzen eingesetzt werden. Die Porenweite beträgt im allgemeinen 5-300 µm, vorzugsweise 50-200 µm. Bei der Ausführung des Trägers ist stets darauf zu achten, daß dieser eine möglichst große freie Fläche besitzt, damit bei der Durchführung des erfin-

dungsgemäßen Verfahrens lediglich geringe Druckverluste zu überwinden sind.

Üblicherweise besitzen die im Rahmen des vorliegenden Verfahrens gut verwendbaren Träger vorzugsweise mindestens ungefähr 3%, weiter bevorzugt 5% und insbesondere

ungefähr 10% freie Fläche, wobei die freie Fläche maximal ungefähr 50% beträgt.

Als elektrisch leitfähiges Material für die elektrisch leitfähige anodisch polarisierte Schicht können alle elektrisch leitfähigen und teilweise leitfähigen Materialien verwendet werden solange es möglich ist aus diesen durch Anschwemmen an den oben definierten Träger eine Schicht zu bilden.

Vorzugsweise enthält diese anodisch polarisierte Schicht mindestens ein Metall, mindestens ein Metalloxid oder mindestens ein kohleartiges Material, wie z. B. Kohle, insbesondere Aktivkohle, Ruß oder Graphite oder Gemische aus zweien oder mehr davon.

Als Metalle werden vorzugsweise klassische Metalle und/oder Metalloxide, die auch zur Oxidation verwendet werden eingesetzt, insbesondere Mn, Fe, Mo, Co, Ag, Ir, Pt, Os, Cu, Zn, Cr, Pd, V, W, Bi, Ce und/oder deren Oxide oder Mischungen bzw. Dotierungen davon eingesetzt. Ebenfalls können deren Salze in geringer Konzentration eingesetzt werden, die intermediär oxidativ regeneriert werden.

Erfindungsgemäß liegen die verwendeten Metalle oder Metalloxide vorzugsweise in feinverteilter und/oder aktivierter Form vor.

Weiterhin kann die anodisch polarisierte Schicht auch durch alleiniges Anschwemmen des kohleartigen Materials gebildet werden. Darüber hinaus kann die Anode auch in situ aufgebaut werden, indem die oben genannten Metalle und Metalloxide auf kohleartigen Materialien, insbesondere Aktivkohle als Träger angeschwemmt werden.

Außerdem können die oben genannten Metalle und oder Metalloxide in Form von Nanoclustern, deren Herstellung z. B. in der in der DE-A-44 08 512 beschrieben ist, auf Oberflächen, wie z. B. Metallen und kohleartigen Materialien, an den Träger angeschwemmt werden.

Darüber hinaus kann die anodisch polarisierte Schicht ein elektrisch leitfähiges Hilfsmaterial enthalten, das die Haftung der oben definierten Metalle, Metalloxide oder Nanocluster auf dem Träger verbessert oder die Oberfläche der Anode vergrößert, wobei auch elektrisch leitfähige Oxide wie z. B. Magnetit und Kohle insbesondere Aktivkohle zu nennen sind.

In einer weiteren Ausführungsform dieses Verfahrens wird eine Anode verwendet, die dadurch erhalten wird, daß zunächst das elektrisch leitfähige Hilfsmaterial auf einem Träger angeschwemmt wird und anschließend dieses Hilfsmaterial durch in situ Oxidation von Metallen, wie z. B. Mn, Fe, Mo, Co, Ag, Ir, Cu, Zn, Cr, V, W, Bi die katalytisch wirksame Schicht entsteht. Die genannte Anode wird so erzeugt, daß die Metalle direkt oder nach Aufbringen des Hilfsmaterials als Trägers angeschwemmt werden.

Die mittlere Teilchengröße der die oben definierte Schicht bildenden Teilchen, sowie die Dicke der Schicht wird stets so gewählt, daß ein optimales Verhältnis von Filterdruckverlust und hydraulischem Durchsatz gewährleistet wird und ein optimaler Stofftransport möglich ist. Im allgemeinen beträgt die mittlere Teilchengröße ungefähr 1 bis ungefähr 400 µm vorzugsweise ungefähr 30 bis 150 µm, die Dicke der Schicht beträgt im allgemeinen ungefähr 0,5 bis 20 mm, vorzugsweise 1 bis ungefähr 5 mm.

Dabei ist zu beachten, daß im erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen die Porenweite des Trägers den mittleren Durchmesser des Teilchen übersteigt, so daß zwei oder mehr Teilchen während der Ausbildung der Schicht auf dem Träger über die Zwischenräume Brücken bilden, was den

Vorteil hat, daß durch Bildung der Schicht auf dem Träger keine nennenswerte Strömungsbehinderung für die die zu oxidierende organische Verbindung enthaltende Lösung entsteht. Vorzugsweise ist die Porenweite des Trägers ungefähr zwei bis ungefähr viermal so groß wie die mittlere Teilchengröße der die Schicht bildenden Partikel. Selbstverständlich können im Rahmen dieser Erfindung auch Träger mit Porenweiten eingesetzt werden die geringer als die mittlere Teilchengröße der die Schicht bildenden Partikel sind, wobei dann jedoch genau auf die von der sich ausbildenden Schicht ausgehende Strömungsbehinderung zu achten ist.

Wie oben bereits angedeutet, wird die erfindungsgemäß verwendete Anode in situ durch Anschwemmen der die Schicht bildenden Bestandteile an den elektrisch leitfähigen Träger gebildet, wobei die die Schicht bildenden Teilchen enthaltene Lösung solange den Träger durchströmt, bis der gesamte Feststoffanteil dieser Lösung angeschwemmt ist bzw. festgehalten wird.

Nach Beendigung der Oxidation bzw. bei Verbrauch der katalytisch aktiven Schicht kann diese durch einfaches Umschalten der Strömungsrichtung vom Träger getrennt werden und unabhängig von der Reaktion entsorgt oder regeneriert werden. Nachdem die verbrauchte Schicht vollständig aus dem System entfernt wurde, ist es dann aufs Neue möglich, den Träger wiederum mit den die Schicht bildenden Teilchen zu beschichten und nach vollständiger Anschwemmung dieser Teilchen, die Oxidation der organischen Verbindung fortzusetzen.

Die Stromdichten liegen im erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen ungefähr 100 bis ungefähr 10000 A/m², vorzugsweise ungefähr 300 bis 4000 A/m².

Der Durchsatz der die zu oxidierende organische Verbindung enthaltende Lösung beträgt im allgemeinen ungefähr 1 bis 4000 m³/(m² × h), vorzugsweise ungefähr 50 bis ungefähr 1000 m³/(m² × h). Bei einem Systemdruck von im allgemeinen ungefähr 1 × 10⁴ Pa (absolut) bis ungefähr 4 × 10⁶ Pa, vorzugsweise ungefähr 4 × 10⁴ Pa bis ungefähr 1 × 10⁶ Pa beträgt der Druckverlust in der Schicht bei den erfindungsgemäß verwendeten Durchsätzen ungefähr 1 × 10⁴ Pa bis ungefähr 2 × 10⁵ Pa, vorzugsweise ungefähr 2,5 × 10⁴ Pa bis ungefähr 7,5 × 10⁴ Pa.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen ungefähr -10°C bis zum Siedepunkt des jeweils verwendeten Lösungsmittels verwendet, wobei Temperaturen von 0°C bis 70°C bevorzugt sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Abhängigkeit der zu oxidierenden Verbindung im sauren, d. h. bei einem pH-Wert, der unter 7, vorzugsweise bei -2 bis 3, weiter bevorzugt bei 0 bis 3 liegt, im neutralen, d. h. bei einem pH-Wert von ungefähr 7 und im basischen, d. h. bei einem pH-Wert, der über 7, vorzugsweise bei 8-14 und insbesondere bei 10-14 liegt, Medium durchgeführt werden.

Insbesondere bevorzugt wird die Reaktion bei Normaldruck und bei 20 bis 50°C durchgeführt.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens hat die Art des verwendeten Zellentyps, die Form und die Anordnung der Elektroden keinen entscheidenden Einfluß, so daß prinzipiell alle in der Elektrochemie üblichen Zellentypen verwendet werden können.

Beispielhaft seien die beiden folgenden Apparatevarianten genannt:

a) ungeteilte Zellen

Ungeteilte Zellen mit planparalleler Elektrodenanordnung oder kerzenförmigen Elektroden kommen bevorzugt dann zum Einsatz, wenn weder Edukte noch Produkte in störender Weise durch den Anodenprozeß verändert werden

oder miteinander reagieren. Vorzugsweise werden die Elektroden planparallel angeordnet, weil bei dieser Ausführungsform bei kleinem Elektrodenspalt (1 mm bis 10 mm, vorzugsweise 3 mm) eine homogene Stromverteilung gegeben ist.

b) geteilte Zellen

Geteilte Zellen mit planparalleler Elektrodenanordnung oder kerzenförmigen Elektroden kommen vorzugsweise dann zum Einsatz, wenn der Anolyt vom Katholyten getrennt sein muß, um z. B. chemische Nebenreaktionen auszuschließen oder um die nachfolgende Stofftrennung zu vereinfachen. Als Trennmedium können Ionenaustauschermembranen, mikroporöse Membranen, Diaphragmen, Filtergewebe aus nichtelektronenleitenden Materialien, Glasfritten sowie poröse Keramiken eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Ionenaustauschermembranen, insbesondere Kationenaustauschermembranen, verwendet, wobei darunter wiederum solche Membranen vorzugsweise verwendet werden, die aus einem Copolymer aus Tetrafluorethylen und einem perfluorierten Monomer, das Sulfogruppen enthält, bestehen. Vorzugsweise werden auch bei geteilten Zellen die Elektroden planparallel angeordnet, da bei dieser Ausführungsform und kleinen Elektrodenspalt (zwei Spalte zu je 0 mm bis 10 mm, bevorzugt kathodisch 0 mm und anodisch 3 mm) eine homogene Stromverteilung gegeben ist. Vorzugsweise liegt das Trennmedium direkt auf der Kathode.

Beiden Apparatevarianten gemeinsam ist die Ausführung der Kathode. Als Elektrodenmaterialien kann man im allgemeinen perforierte Materialien, wie Netze, Streckmetallbleche, Lamellen, Profilstege, Gitter und glatte Bleche verwenden. Bei der planparallelen Elektrodenanordnung geschieht dies in Form ebener Flächen, bei der Ausführungsform mit kerzenförmigen Elektroden in Form einer zylindrischen Anordnung.

Die Wahl des Kathodenwerkstoffes bzw. seiner Beschichtung ist z. T. abhängig von der gewünschten Kathodenreaktion. So werden zur Wasserstoffbildung Edelstahl-, Nickel-, nickelgecoatete- oder edelmetallgecoatete Elektroden verwendet, für Anwendungen, die einer hohen Wasserstoffüberspannung bedürfen, kommen Pb, Hg, Cd, Legierungen von Pb/Sn oder andere Metalle wie Cu, Ag, Stahl, Hastelloy® in Frage. Weiterhin kann man Graphit, leitende Keramiken, wie z. B. TiO_x -Verbindungen, Raney-Nickel, Pt, Pd/C einsetzen.

Als Lösungsmittel sind prinzipiell alle protischen Lösungsmittel, d. h. Lösungsmittel, die Protonen enthalten und freisetzen können und/oder Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, wie z. B. Wasser, Alkohole, Amine, Carbonsäuren usw. gegebenenfalls im Gemisch mit aprotischen polaren Lösungsmitteln wie z. B. THF im erfindungsgemäßen Verfahren zu verwenden. Vorzugsweise werden dabei wegen der aufrecht zu erhaltenden Leitfähigkeit niedrigere Alkohole wie Methanol, Ethanol, iso-Propanol, n-Propanol, n-Butanol, sec-Butanol, tert-Butanol, Ether, wie z. B. Diethylether, 1,2-Dimethoxyethan, Furan, THF, MTBE und Dimethylformamid eingesetzt, vorzugsweise ein Gemisch dieser Lösungsmittel oder weiter bevorzugt Wasser ohne Zusätze, sofern es nicht zu Löslichkeitsproblemen der umzusetzenden oder sich bildenden Stoffe kommt.

Alternativ zu den oben erwähnten Alkoholen können auch deren Carbonsäuren oder Amide zum Einsatz kommen. Als Carbonsäuren werden bevorzugt eingesetzt, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und längerkettig verzweigte wie unverzweigte Carbonsäuren, weiterhin auch Schwefelsäure.

Im allgemeinen wird die erfindungsgemäße Oxidation in Gegenwart eines Hilfselektrolyten vorgenommen.

Bei dissoziierbaren oxidativ umzusetzenden Edukten kann jedoch, z. T. auch auf ihn verzichtet werden, sofern die

Leitfähigkeit ausreichend ist.

In der Regel kann man auf einen Hilfselektrolyten nicht verzichten, er dient zur Einstellung der Leitfähigkeit der Elektrolyselösung und /oder zur Steuerung der Selektivität der Reaktion. Der Gehalt des Hilfselektrolyten liegt in der Regel bei einer Konzentration von ungefähr 0,1 bis ungefähr 10, vorzugsweise ungefähr 1 bis ungefähr 5 Gew.-% jeweils bezogen auf das Reaktionsgemisch. Als Hilfselektrolyt kommen Protonensäuren, wie z. B. organische Säuren, wobei Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Essigsäure oder Toluolsulfonsäure genannt werden können und mineralische Säuren, wie z. B. Schwefelsäure und Phosphorsäure, in Betracht. Ferner können als Hilfselektrolyte auch Neutralsalze verwendet werden. Als Kationen kommen dabei Metallkationen von Lithium, Natrium, Kalium aber auch Tetralalkylammoniumkationen, wie z. B. Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Tetrabutylammonium und Dibutyldimethylammonium in Frage. Als Anionen sind zu nennen: Fluorid, Tetrafluoroborat, Sulfonat, wie z. B. Methylsulfonat, Benzolsulfonat, Toluolsulfonat, Sulfat, wie z. B. Sulfat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Phosphate, wie z. B. Methylphosphat, Dimethylphosphat, Diphenylphosphat, Hexafluorophosphat, Phosphonate, wie z. B. Methylphosphonatmethylester und Phenylphosphonatmethylester, aber auch die Halogenide Chlorid, Bromid und Iodid.

Weiterhin sind auch basische Verbindungen wie z. B. Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, -carbonate, -hydrogencarbonate und -alkoholate einsetzbar, wobei Alkoholatanionen Methylat, Ethylat, Butylat und Isopropylat vorzugsweise eingesetzt werden. Als Kationen kommen in diesen basischen Verbindungen wieder die oben genannten Kationen in Frage.

Weiterhin ist der Einsatz von Aminen in wäßrigen Lösungen oder in Gemischen von Wasser mit organischen Lösungsmitteln als Hilfselektrolyt wie z. B. Ammoniak, Triethylamin, Tri-n-propylamin, iso- und n-Propylamin, Hünigsbase, Butylamin, Tributylamin, DABCO und Morpholin, möglich.

Wie sich aus dem oben Gesagten unmittelbar ergibt, kann dieses Verfahren nicht nur unter Verwendung einer homogenen Lösung der zu oxidierenden organischen Verbindung in einem geeigneten Lösungsmittel durchgeführt werden, sondern auch in einem Zweiphasensystem bestehend aus einer Phase, enthaltend mindestens ein organisches Lösungsmittel wie oben definiert und eine zweite wasserhaltige Phase.

Die erfindungsgemäße elektrochemische Oxidation kann entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Bei beiden Reaktionsführungen wird zunächst eine Anode in situ dadurch dargestellt, daß auf dem Träger eine katalytisch wirksame Schicht durch Anschwemmen gebildet wird. Dazu läßt man den Träger solange von einer Suspension des fein verteilten Metalls und/oder des Metalloxyds und/oder Nanoclusters und/oder des kohleartigen Materials, also des Materials, das angeschwemmt werden soll, durchströmen, bis sich im wesentlichen die gesamte Menge des in der Suspension enthaltenen Materials an dem Träger befindet. Ob dies der Fall ist läßt sich z. B. visuell dadurch erkennen, daß die zu Beginn der Anschwemmung trübe Suspension klar wird.

Sofern zusätzlich eine Zwischenschicht angeschwemmt werden soll, wird der Träger durch eine Suspension des die Zwischenschicht bildenden Materials solange durchströmt, bis sich im wesentlichen die gesamte eingesetzte Menge am Träger befindet. Anschließend wird zum Abschwemmen des

die anodisch polarisierte Schicht bildenden Materials wie oben beschrieben verfahren.

Nach Beendigung der Herstellung der Anode wird anschließend die zu oxidierende organische Verbindung dem System zugeführt und durch Einbringen einer vorher genau definierten Strommenge in das System oxidiert. Durch exakte Steuerung der zugeführten Strommenge ist es im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich auch teiloxydierte Verbindungen zu isolieren.

Bei einer vollständigen Oxidation der als Edukte verwendeten organischen Verbindungen liegen die Selektivitäten bei mindestens 50%, im allgemeinen über 70% und bei besonders glatt verlaufenden Oxidationen bei größer 90%.

Während der Isolierung des hergestellten Produkts kann ev. verbrauchter Katalysator ausgewechselt werden, indem in der Elektrolysezelle die Strömungsrichtung umgekehrt wird, wodurch die angeschwemmte Schicht den Kontakt mit dem Träger verliert und z. B. durch Absaugen oder Filtration der diese enthaltene Lösung oder Suspension entfernt werden kann. Danach kann die Schicht wie oben beschrieben erneut aufgebaut werden und anschließend neues Edukt zugeführt und umgesetzt werden.

Ferner können die Schritte Umsetzung (Oxidation), Erneuerung des Katalysators oder erneute Umsetzung eines Edukts auch im Wechsel betrieben werden, indem zunächst wie oben beschrieben die Anode durch Anschwemmen in situ hergestellt wird, anschließend die zu oxidierende organische Verbindung zugeführt und diese umgesetzt wird, nach beendeter Umsetzung die Strömungsrichtung innerhalb der Elektrolysezelle geändert wird und der verbrauchte Katalysator, z. B. durch Abfiltrieren entfernt wird, anschließend die Anode mit wiederum frischem die anodisch polarisierte Schicht bildendem Material aufgebaut wird und danach weiter oxidiert wird.

Selbstverständlich kann dieser Wechsel zwischen Umsetzung, Entfernen der verbrauchten Schicht und Erneuerung der Anode beliebig oft wiederholt werden, was dazu führt, daß das erfindungsgemäße Verfahren nicht nur diskontinuierlich, sondern auch kontinuierlich durchgeführt werden kann, was insbesondere zu extrem niedrigen Stillstandszeiten bei der Regenerierung oder beim Wechseln des Katalysators führt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Elektrolyseeinheit bestehend aus mindestens einer Anode mit einem gemeinsamen Anolytkreislauf stationär als homogen kontinuierlicher Reaktor betrieben. Das bedeutet, daß nach einmaligem Anschwemmen des Katalysators ein definierter Konzentrationspegel an Edukten und Produkten gehalten wird. Dazu wird die Reaktionslösung ständig über die elektrochemisch aktive Anode im Kreis gepumpt und dem Kreislauf kontinuierlich Edukt zugeführt, wobei aus diesem Kreislauf ständig Produkt entnommen wird, so daß der Reaktorinhalt über die Zeit konstant bleibt. Der Vorteil dieser Prozeßführung im Vergleich zur diskontinuierlichen Reaktionsführung besteht in der einfacheren Verfahrensführung mit geringerem Apparatenaufwand. Dem reaktionstechnischen Nachteil, daß entweder ungünstige Konzentrationsverhältnisse (d. h. niedrige Eduktkonzentration und hohe Produktkonzentration am Endpunkt der Reaktion) oder ein höherer Trennaufwand bei der Aufarbeitung in Kauf genommen werden muß, kann mit folgender apparativer Anordnung, die insbesondere bevorzugt ist, begegnet werden:

Es werden mindestens zwei Elektrolyseeinheiten in Reihe geschaltet, wobei der ersten Einheit das Edukt zugeführt und der letzten Einheit das Produkt entnommen wird. Durch diese Fahrweise wird erreicht, daß in der (den) ersten Elektrolyseeinheit(en) bei deutlich günstigeren Konzentrations-

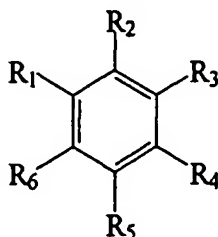
profilen gearbeitet wird, als in der (den) letzten Einheit(en). Damit werden im Durchschnitt über alle Elektrolyseeinheiten, verglichen mit einer Reaktionsführung, bei der die Elektrolyseeinheiten parallel geschaltet betrieben werden, höhere Raum-Zeit-Ausbeuten erreicht.

Diese Kaskadenschaltung der Elektrolyseeinheiten ist insbesondere dann von Vorteil, wenn die geforderte Produktionskapazität ohnehin die Installation mehrerer Elektrolyseeinheiten erfordert.

Als organische Verbindungen sind im erfindungsgemäßen Verfahren prinzipiell alle organischen Verbindungen mit elektrochemisch oxidierbaren Gruppen als Edukte einsetzbar. Dabei können als Produkte, in Abhängigkeit von der insgesamt zugegebenen Strommenge, sowohl vollständig als auch teilweise oxidierte Verbindungen erhalten werden. So kann beispielsweise ausgehend von einem Alkohol der korrespondierende Aldehyd ebenso erhalten werden wie die entsprechend vollständig oxidierte Carbonsäure.

Erfindungsgemäß bevorzugte elektrochemische Oxidationen sind die Bildung von Alkoholen, Ethern, Ketonen, Aldehyden, Epoxiden, Carbonsäuren, Estern, Olefinen, Amiden, Azoverbindungen und Oxoamiden. Darüber hinaus bevorzugt ist die Halogenierung, insbesondere die Fluorierung, Chlorierung, Bromierung und besonders bevorzugt die Bromierung.

Ein erfindungsgemäß bevorzugtes Verfahren ist die Oxidation von Aromaten wie substituierten Benzolen, substituierten Toluolen und substituierten oder unsubstituierten Naphthalinen. Ganz allgemein lassen sich dabei Aromaten der nachstehenden Formel umsetzen:



wobei R1, R2, R3, R4, R5 und R6 jeweils unabhängig voneinander H; Alkyl; Aryl; OR, mit R = H, Alkyl, Aryl, CO-R', mit R' = Alkyl und Aryl; COOR, wobei R = H, Alkyl, oder Aryl ist; COR, wobei R = Alkyl, oder Aryl ist; Nitro; F, Cl, Br, I; CONR'R'', wobei R' und R'' Alkyl, Aryl und Alkyl- oder Aryloxymethylen und Alkyl- oder Aryloxyethylen sein können; NR'R'', mit R' und R'' = H, Alkyl, Aryl, und Alkyl- oder Aryloxymethylen und Alkyl- oder Aryloxyethylen sind; weiterhin können R1 und R2 oder R4 und R5 Teile eines weiteren kondensierten Ringsystems sein, welches aromatisch oder heteroaromatisch sein kann. Die Alkylketten können verzweigt oder unverzweigt sein. In dieser Ausführungsform besonders bevorzugt sind Verfahren zur Alkoxylierung, vorzugsweise Methoxylierung von 4-Methoxytoluol, p-Xylol, p-tert.-Butyltoluol, 2-Methylnaphthalin, Anisol oder Hydrochinondimethylether. Weiterhin bevorzugt ist die Umsetzung von Toluol- und Benzolderivaten, wie z. B. Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol und analog die fluorierten, bromierten und iodierten Benzole. Weitere Substrate sind Fluor-, Chlor-, Brom- und Iodtoluole, die ortho-, meta- und para-substituiert sein können, ebenso Nitrobenzole oder Nitrotoluole, insbesondere Nitrobenzol, m-, o-, p-Dinitrobenzol, m-, o-, p-Nitrotoluol, 2,4- und 2,6-Dinitrotoluol oder Monoacetyl- oder Bisacetylsubstituierte Toluole und Benzole.

Die vorgenannten organischen Verbindungen können durch das Verfahren zur elektrochemischen Oxidation auch acyloxyliert werden, wobei dort insbesondere Essigsäure als

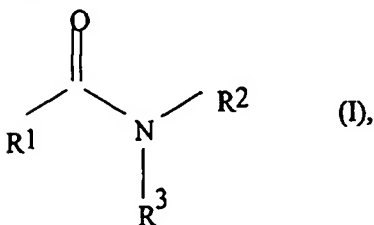
Lösungsmittel eingesetzt wird.

Ein anderes bevorzugtes Verfahren zur elektrochemischen Oxidation bezieht sich auf die anodische Dimerisierung von substituierten sowie unsubstituierten Benzolen, Toluolen und Naphthalinen, wobei die zuvor genannten organischen Verbindungen vorzugsweise mit C₁- bis C₅-Alkylketten substituiert sind. Vorteilhaft kann das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Alkoxylierung, vorzugsweise Methoxylierung oder Hydroxylierung von Carbonylverbindungen, insbesondere von Cyclohexanon, Aceton, Butanon oder substituierten Benzophenonen eingesetzt werden.

Ein anderes bevorzugtes Verfahren ist die Oxidation von Alkoholen oder Carbonylverbindungen zu Carbonsäuren, beispielsweise von Butandiol zu Acetylendicarbonsäure oder von Propargylalkohol zu Propiolsäure.

Weiterhin bevorzugt ist die Kolbereaktion, die elektrochemische Decarboxylierung von aliphatischen Carbonsäuren zur Kupplung der Carbonsäurereste, die auch substituiert sein können, zur Synthese von Alkanen oder zur weitergehenden Synthese von Alkoholen, Ethern, Diestern, Mono- und Dicarbonsäuren und durch Radikale induzierter Verbindungen. Ein anderes bevorzugtes Verfahren ist die Umsetzung von offenkettigen und cyclischen Kohlenwasserstoffen, um die in Allylstellung methoxylierten und doppelt-methoxylierten Produkte zu erhalten, besonders bevorzugt ist hier die Synthese von Cyclohex-2-enylmethylether oder 1,1-Dimethoxy-2-cyclohexan ausgehend von Cyclohexan.

Das Verfahren kann vorteilhafterweise auch zur Funktionalisierung von Amiden eingesetzt werden. Besonders geeignete Amide sind in der allgemeinen Formel (I) dargestellt



wobei R¹ eine verzweigt-kettige oder lineare C₁- bis C₂₀-Alkyl-, -Cycloalkyl-, Aralkyl-Gruppe, und R² oder R³ unabhängig voneinander eine C₁ bis C₂₀-Alkylgruppe bedeuten. Die Alkoxylierung ist die bevorzugteste Funktionalisierung. Besonders bevorzugt wird Dimethylformamid zu N-Monomethoxymethyl-N-methylformamid umgesetzt.

Ferner eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Oxidation von Heterocyclen. Bevorzugte Heterocyclen weisen 3 bis 7, bevorzugt 4 bis 6 und besonders bevorzugt 4 bis 5 Kohlenstoffatome auf. Die Heterocyclen können 1 bis 3, bevorzugt 1 bis 2 und besonders bevorzugt 1 Hetero-Gruppe oder Heteroatom aufweisen. Bevorzugte Hetero-Gruppen bzw. Heteroatome sind solche, die NH, O und S aufweisen. Weiterhin ist es bevorzugt, daß die Heterocyclen mindestens eine Doppelbindung, bevorzugt zwei Doppelbindungen aufweisen. Ferner können die Heterocyclen substituiert sein, wobei Halogene und C₁-C₂₀-Alkylgruppen besonders bevorzugte Substituenten sind. Als elektrochemische Umsetzungen an Heterocyclen sind insbesondere die Umsetzung von Tetrahydrofuran zu 2-Monomethoxytetrahydrofuran und 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran oder von Furan zu Dimethoxydihydrofuran sowie die Umsetzung von N-Methylpyrrolidon-2 zu 5-Methoxy-N-Methylpyrrolidon-2 bevorzugt. Weiterhin bevorzugt ist die Oxidation von Hydrazinen zu den entsprechenden Azoverbindungen; insbesondere bevorzugt werden Isopropyl-, Ethyl- und tert.-Butylhydrazodicarboxylat zu den entsprechenden Azodicarbonsäureestern umgesetzt.

Somit betrifft die vorliegende Erfindung insbesondere ein Verfahren der hier in Rede stehenden Art, in dem folgende Oxidationen/Umsetzungen stattfinden:

Oxidation mindestens eines Alkohols und/oder mindestens einer Carbonylverbindung zu mindestens einer Carbonsäure oder mindestens einem Carbonsäureester;

Acetoxylierungen;

Alkoxylierungen von Alkylaromaten; p-Xylol, p-Methoxytoluol, p-tert.-Butyltoluol, p-Chlortoluol, p-Isopropyltoluol; Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon, Methylglyoxal, dimethylacetal; Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butylhydrazodicarboxylat; Sebacinsäuredimethylester; Ce^{3+/4+}, Cr^{3+/6+}.

Umsetzung von offenkettigen oder cyclischen Kohlenwasserstoffen zu den in Allylstellung mono- oder di-alkoxylierten Produkten;

Umsetzungen von Ketonen zu den in α-Stellung hydroxylierten Verbindungen;

Elektrochemische Decarboxylierung mindestens einer aliphatischen Carbonsäure unter Erhalt mindestens eines Alkans und/oder Alkohols und/oder Ethers und/oder Ester, Diesters und/oder Mono- und/oder Dicarbonsäure;

Elektrochemische Oxidation oder Funktionalisierung mindestens einer heterocyclischen Verbindung;

Funktionalisierung mindestens eines Amids;

Halogenierung mindestens eines aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffs.

Weiterhin bevorzugt ist die elektrochemische Oxidation von Metallsalzen, die In-Cell oder Ex-Cell als Mediatoren eingesetzt werden können, besonders bevorzugt ist hierbei die Verwendung des Ionenpaars Ce^{3+/4+} und/oder Cr^{3+/6+}.

Insbesondere werden folgende Verbindungen oxidiert:

p-Xylol, p-Methoxytoluol, p-tert.-Butyltoluol, p-Chlortoluol, p-Isopropyltoluol; Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon, Methylglyoxal, dimethylacetal; Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butylhydrazodicarboxylat; Sebacinsäuredimethylester; Ce^{3+/4+}, Cr^{3+/6+}.

Die vorliegende Erfindung soll nunmehr anhand einiger Beispiele näher erläutert werden.

Beispiele

Beispiel 1

Elektrolysezelle: ungeteilte Elektrolysezelle vom Durchflußtyp

Kathode: Graphit von 100 cm²

Anode: Panzertresse aus Graphit von 100 cm², Porentiefe 100 µm

Durchfluß: 20 l/h durch die Anode.

Der Elektrolyt bestand aus einem Gemisch von 1166,7 g 7-%ige Natriummethylsulfatlösung in Methanol, 70 g p-Methoxytoluol und 20 g Graphitpulver BA 1200, 10 g Sigradur K (20–50 µm). Die Umsetzung wurde wie folgt durchgeführt:

Zunächst wurde die Zelle befüllt und auf 40°C hochgeheizt, anschließend das Graphitmaterial zugegeben und ca. 10 Minuten lang gepumpt, um eine Filterschicht als Elektrode zu erhalten. Anschließend wurde die Elektrolyse bei einer Temperatur von 40°C mit einer Stromdichte von 300 A/m² bei Normaldruck durchgeführt. Die Elektrolyse wurde nach 4,5 F beendet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Destillation des Produktgemischs wurden 79% Anisaldehyd erhalten. Der Umsatz betrug 90%.

Beispiel 2

Elektrolysezelle: ungeteilte Elektrolysezelle vom Durchflußtyp

Kathode: Graphit von 100 cm

Anode: Panzertresse aus Graphit von 100 cm, Porentiefe 100 µm

Durchfluß: 20 l/h durch die Anode.

Der Elektrolyt bestand aus einem Gemisch von 1281 Me-
thanol, 7 g Wasser, 42 g Kaliumiodid, 70 g Methylglyoxal-
dimethylacetal und 20 g Graphitpulver BA 1200, 10 g Si-
gradur K (20–50 µm). Die Umsetzung wurde wie folgt
durchgeführt:

Zunächst wurde die Zelle befüllt und auf 40°C hochgeheizt,
anschließend das Graphitmaterial zugegeben und ca. 10 Mi-
nuten lang gepumpt, um eine Filterschicht als Elektrode zu
erhalten. Anschließend wurde die Elektrolyse bei einer
Temperatur von 10°C mit einer Stromdichte von 1000 A/m²
bei Normaldruck durchgeführt. Die Elektrolyse wurde nach
3 F beendet. Es wurden 27% Tetramethoxypropanol erhal-
ten.

Beispiel 3

Elektrolysezelle: ungeteilte Elektrolysezelle vom Durch-
flußtyp

Kathode: Graphit von 100 cm²

Anode: Panzertresse aus Graphit von 100 cm², Porentiefe
100 µm

Durchfluß: 20 l/h durch die Anode.

Der Elektrolyt bestand aus einem Gemisch von 1281 g
Methanol, 7 g Wasser, 42 g Kaliumiodid, 70 g Methylgly-
oxal-dimethylacetal, 600 mg Nickel-(II)-sulfat, 20 g Graphit-
pulver BA 1200, 10 g Sigradur K (20–50 µm). Die Umset-
zung wurde wie folgt durchgeführt:

Zunächst wurde die Zelle befüllt, anschließend das Graphit-
material zugegeben und ca. 10 Minuten lang gepumpt, um
eine Filterschicht als Elektrode zu erhalten. Anschließend
wurde die Elektrolyse bei einer Temperatur von 10°C mit ei-
ner Stromdichte von 1000 A/m² bei Normaldruck durchge-
führt. Die Elektrolyse wurde nach 3 F beendet. Es wurden
54% Tetramethoxypropanol erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Oxidation minde-
stens einer organischen Verbindung durch in Kontakt
bringen einer organischen Verbindung mit einer An-
ode, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Anode einen
Träger aus elektrisch leitfähigem Material und eine dar-
auf in situ durch Anschwellen gebildete, elektrisch
leitfähige, anodisch polarisierte Schicht umfaßt, wobei
Phosphonomethyliminodiessigsäure als organische
Verbindung ausgeschlossen ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-
net, daß die anodisch polarisierte Schicht mindestens
ein Metall, mindestens ein leitfähiges Metalloxid oder
mindestens ein kohleartiges Material oder Gemische
aus zweien oder mehr davon enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die anodisch polarisierte Schicht ein Me-
tall der I., VI., VII. und VIII. Nebengruppe des Peri-
odensystems jeweils als freies Metall, leitfähiges Me-
talloxid oder als Gemisch von zweien oder mehr da-
von, enthält.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1
bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die anodisch pola-
risierte Schicht mindestens ein Metall, oder mindestens
ein leitfähiges Metalloxid, oder Gemische aus zweien
oder mehreren davon jeweils auf Aktivkohle aufge-
bracht enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 da-

durch gekennzeichnet, daß der Träger aus elektrisch
leitfähigem Material mit durchlässigen Poren durch-
setzt ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, da-
durch gekennzeichnet, daß das Metall und/oder Metall-
oxid ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus:
Mn, Fe, Mo, Co, Ag, Ir, Pt, Os, Cu, Zn, Cr, Pd, V, W,
Bi, Ce und deren Oxiden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, da-
durch gekennzeichnet, daß die Oxidation ausgewählt
wird unter:

Oxidation mindestens eines Kohlenwasserstoffs zu ei-
nem Alkohol oder zu einem Ether;

Oxidation mindestens eines Kohlenwasserstoffs und/
oder mindestens eines Alkohols zu einer Carbonylver-
bindung;

Oxidation mindestens eines Alkohols und/oder minde-
stens einer Carbonylverbindung zu mindestens einer
Carbonsäure oder mindestens einem Carbonsäureester;
Acetoxylierungen;

Alkoxylierungen von Alkylaromaten;

Umsetzung von offenkettigen oder cyclischen Kohlen-
wasserstoffen zu den in Allylstellung mono- oder di-
alkoxylierten Produkten;

Umsetzungen von Ketonen zu den in α-Stellung hy-
droxylierten Verbindungen;

Elektrochemische Decarboxylierung mindestens einer
aliphatischen Carbonsäure unter Erhalt mindestens ei-
nes Alkans und/oder Alkohols und/oder Ethers und/
oder Ester, Diesters und/oder Mono- und/oder Dicar-
bonsäure;

Elektrochemische Oxidation oder Funktionalisierung
mindestens einer heterocyclischen Verbindung;

Funktionalisierung mindestens eines Amids;

Halogenierung mindestens eines aliphatischen, aroma-
tischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffs;

Elektrochemische Oxidation von als Mediatoren ver-
wendeten Metallsalzen zur Regenerierung der selben.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die folgende or-
ganischen Verbindungen oxidiert werden: p-Xylol, p-
Methoxytoluol, p-tert.-Butyltoluol, p-Chlortoluol, p-
Isopropyltoluol; Aceton, Methylthylketon, Cyclo-
hexanon, Methylglyoxal-dimethylacetal; Ethyl-, Iso-
propyl-, tert.-Butylhydrazodicarboxylat; Sebacin-säure-
dimethylester; Ce^{3+/4+}, Cr^{3+/6+}.

- Leerseite -

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**